УДК 550.462

© 2014: Ю.Г. Тютюнник, М.П. Андреев, Х. Даунис-и-Эстаделья, Х. Мартин-Фернандес, О.Б. Блюм; ФНИ «ХХІ век»

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АТМОСФЕРНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ЮЖНЫХ ШЕТЛАНДСКИХ ОСТРОВОВ (АНТАРКТИДА) Ю.Г. Тютюнник^{1*}, М.П. Андреев², Ж. Даунис-и-Эстаделья³, Ж. Мартин-Фернандес³, О.Б. Блюм¹

¹ Национальный ботанический сад им. Н.Н. Гришко НАН Украины (Киев, Украина), ² Ботанический институт им. В.Л. Комарова РАН (Санкт-Петербург, Россия),

³Университет Жироны (Жирона, Испания)

* Эл. noчma: carme1@mail.ru

Статья поступила в редакцию 23.07.2014; принята к печати 27.08.2014

Методом плазменной эмиссионной спектроскопии определено содержание Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Sr, Ti, V, Zn в эпилитном кустистом лишайнике Usnea aurantiacoatra (Jacq.) Bory. – биогеохимическом индикаторе атмосферного загрязнения, который был отобран в 82 пунктах на полуострове Файлдс острова Кинг-Джордж, на северной оконечности острова Нельсон и на небольших островах Альбатрос и Ардли. Данные химических анализов обработаны методами композиционного биплота и центрированных треугольных диаграмм. Интерпретация моделей геостатистического моделирования позволила выявить закономерности и особенности локального, регионального и глобального атмосферного загрязнения Южных Шетландских островов, примыкающих к Антарктическому полуострову.

Ключевые слова: биогеохимическая лихеноиндикация, атмосферное загрязнение Антарктиды, геостатистическое моделирование.

BIOGEOCHEMICAL STUDIES OF AIR POLLUTION IN SOUTH SHETLAND ISLANDS (ANTARCTICA) Yu.G. Tiutiunnik^{1*}, M.P. Andreyev², J. Daunis-i-Estadella³, J.-A. Martín-Fernández³, O.B. Blum¹

¹National Botanical Garden of the National Academy of Sciences of Ukrain (Kiev, Ukrain); ²V.L. Komarov Botanical Institute of the Russian Academy of Sciences (Saint Petersburg, Russia); ³University of Girona (Girona, Spain)

* E-mail: carme1@mail.ru

Plasma emission spectroscopy was used to estimate the contents of Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Sr, Ti, V, Zn in an epilithic fruticose lichen *Usnea aurantiacoatra* (Jacq.) Bory as a biogeochemical indicator of air pollution. Samples were taken at 82 sites on Fildes Peninsular, King George Islands, the northern part of Nelson Island, and small islands Albatross and Ardley. Chemical data were treated mathematically using compositional biplot and centered triangle diagram approaches. The resulting geostatistical models were interpreted in terms of regularities and specific features of regional and global air pollution in the region of South Shetland Islands adjacent to Antarctica.

Keywords: biogeochemistry, lichenoindication, air pollution, Antarctica, geostatistical modeling

До недавнего времени Антарктида считалась самым чистым местом на Земле. Вероятно, она остается таковым и сегодня. Однако глобальные процессы атмосферного загрязнения усиливаются. Присутствие человека в Антарктиде расширяется. Формы локального техногенного влияния на полярные экосистемы становятся все более разнообразными. Это привлекает внимание исследователей к ландшафтам южного полярного региона уже не столько как к «эталонам чистоты», сколько как к объектам техногенного воздействия [12, 15]. Изменение субполярных и полярных экосистем и ландшафтов под влиянием деятельности человека представляет опасность для всей планеты, так как Антарктика и Арктика являются важнейшими регуляторами глобального климата. В связи с этим особую актуальность приобретает изучение процессов и последствий загрязнения окружающей среды в высоких широтах. Настоящая статья является вкладом в такие исследования.

Регион, материал и методы исследования

Полевые исследования, включавшие отбор проб, проводились в 2011 г. на Южных Шетландских островах, которые с севера примыкают к Антарктическому полуострову. Исследовательской базой являлась российская антарктическая станция «Беллинсгаузен». Основной исследуемой территорией была южная оконечность острова Кинг-Джордж – полуостров Файлдс. Изучались также северная оконечность острова Нельсон и небольшие острова Альбатрос и Ардли.

Остров Кинг-Джордж, особенно полуостров Файлдс, является одним из антарктических регионов, испытывающих сильные и разнообразные антропогенные нагрузки [23]. В обследованном нами районе расположено 8 постоянных полярных станций и 6 временных пунктов пребывания людей. Локальное загрязнение атмосферы обусловливается выбросами дизельных электростанций, пунктов сжигания мусора и транспортом, причем последний представлен как наземным (автомобили, вездеходы), так и воздушным и морским. Распределение и седиментация локальных воздушных поллютантов определяются макро- и микроклиматическими процессами. Макроклиматические процессы над Антарктическим полуостровом и Южными Шетландскими островами важны также как фактор возможного перемещения сюда загрязненных воздушных масс издалека, в частности, с Южноамериканского материка. Региональное движение воздушных масс имеет циркумполярное (вокруг Антарктиды с запада на восток) и субмеридиональное направления. Субмеридиональный перенос воздушных масс (именно с ними к Антарктическому полуострову могут мигрировать загрязняющие вещества южноамериканского происхождения) обусловлен постоянно действующим западно-тихоокеанским антициклоном (его центр расположен на 90° з. д. и 30° ю. ш.) и циркумполярным «кольцом» низкого давления, опоясывающим периферию Антарктического материка и прибрежные антарктические воды Южного океана [1, с. 85-86, 88-89; 2, с. 341-342]. В локальном масштабе важны такие факторы, влияющие на воздушный перенос поллютантов, как распределение суши и моря, конфигурация и изрезанность береговой линии, рельеф островов, феновые явления, режим и формы выпадения атмосферных осадков.

Целью нашего исследования было изучение атмосферного загрязнения территории четырех названных островов. Для этого мы использовали метод биогеохимической лихеноиндикации. Биогеохимические лихеноинликационные исследования на о-ве Кинг-Джордж уже проводились, но в небольшом объеме и масштабе [15, 21]. Для целей таких исследований отбирались образцы кустистого эпилитного вида Usnea aurantiacoatra (Jacq.) Bory. В биоиндикационных исследованиях Антарктиды этот вид уже использовался [15, 21, 24]. Всего нами было отобрано 82 пробы: 66 - на п-ве Файлдс острова Кинг-Джордж, 8 – на северной оконечности о-ва Нельсон, 6 - на о-ве Ардли и 2 - на о-ве Альбатрос. Сеть отбора проб формировалась не по геометрически правильной схеме (квадраты), а с учетом ландшафтной структуры местности, расположения источников выбросов и реального наличия необходимого вида лишайника в точке отбора пробы.

Подготовка к анализу отобранных проб осуществлялась стандартными методами, принятыми в биогеохимии. Применялось мокрое озоление в азотной кислоте с использованием микроволновой печи MWS-2 (Berghof, Германия). Измерения концентраций химических элементов в растворе осуществлялось на плазменно-эмиссионном спектрометре ICAP 6300 DUO (Thermo-Fisher Corporation, США). В образцах лишайника была определена концентрация Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Sr, Ti, V, Zn. Содержание химических элементов пересчитывалось на воздушно-сухой вес лишайника и выражалось в мкг/г (или 10⁻⁴%). Ошибка измерения колебалась от 7 до 12% (для разных химических элементов разная).

Полученные данные обрабатывались методами композиционного би-плота и центрированных треугольных диаграмм *составных данных* (CoDa). Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2. Математические основы использования этих методов в геохимических исследованиях окружающей среды детально изложены в [17, 22, 26], а способы их применения в биогеохимических индикационных исследованиях – в [10, 19]. Не вдаваясь в тонкости достаточно своеобразного математического аппарата, подчеркнем лишь основные смысловые моменты применения би-плота и треугольных диаграмм CoDa-данных при геостатистическом моделировании загрязнения окружающей среды.

Здесь подчеркнем лишь основные смысловые моменты применения данных методов математического моделирования при исследовании загрязнения окружающей среды. График би-плот (рис. 1) показывает гиперпространство геохимических факторов. Их столько, сколько химических элементов. Каждый химический элемент рассматривается как маркер одной или нескольких (обычно не больше трех) причин формирования геохимической обстановки в районе отбора проб. То, какую именно геохимическую причину маркирует тот или иной химический элемент. зависит не только от фактического наличия причин, но и от того, какая группа элементов изучается. Разные химические элементы могут маркировать одну и ту же причину, но с разной силой (с разной степенью достоверности). Поэтому индикаторная роль элемента А относительно причины х зависит от того, какими другими элементами-маркерами он «окружен».

Если элементы маркируют одну и ту же причину, то на графике би-плот они объединяются в пучки лучей. Чем определеннее и четче проявляется сходство причин, маркируемых химическими элементами, тем компактнее пучок лучей последних. Более сильные маркеры геохимической причины имеют большую длину, менее сильные – меньшую. Анализируя графики би-плот, исследователь должен ответить на вопрос: какая причина приводит к тому, что лучи объединяются в пучок, или почему луч элемента A «не хочет» объединяться в пучки ни с какими другими элементами? В этом ответе и заключается геохимическая суть расшифровки модели би-плот. Ответ имеет вероятностную природу. Поэтому геохимическая расшифровка графика би-плот всегда выглядит как некое «угадывание» (в этом метод би-плот родствен факторному анализу). Особенностью нашего подхода было то, что для расчета графиков использовались не отдельные величины данных концентраций, а связанные в так называемые составные данные («CoDa»), представляемые в векторной форме (на это указывает индекс «clr»). Теория построения би-плотов на основе составных данных в геохимических исследованиях подробно изложена нами ранее [19].

Расшифровка треугольных диаграмм (рис. 2) более проста. Каждый химический элемент в углу треугольника обозначает какую-то геохимическую причину. Какую именно – зависит как от маркировочных свойств самого элемента, так и от того, в окружении каких двух других химических элементов он находится. Это могут быть разные причины для всех трех элементов, а может быть и одна общая для всех. Внутри треугольной диаграммы располагаются все точки пробоотбора. Анализируя группировки и конфигурации их кластеров, мы делаем выводы о том, какие причины с наибольшей вероятностью приводят к формированию этих кластеров.

Мы пользовались методом центрированных треугольных диаграмм (на это указывает индекс «с» около химического элемента). Центрирование абсолютных величин концентраций позволяет снивелировать влияние их различий на модель, при изучении элементов с существенно разными кларками (элемент A может иметь концентрацию n, элемент B – концентрацию 0,n; а элемент C - 0,0n). Значение имеет только степень связанности химических элементов с теми геохимическими причинами, которые ими маркируются. Подробно использование метода в геохимических исследованиях описано ранее [19].

Результаты и их обсуждение

<u>Феноменология накопления химических элементов лишайниками</u>

Данные об абсолютных концентрациях химических элементов в образцах лишайников из районов отбора проб приведены в табл. 1.

Согласно [15, с. 170], образцы лишайника *U. aurantiacoatra* с п-ова Кинг-Джордж в среднем (по 12 пробам) содержат (мкг/г)¹: 0,08 Cd; 4,2 Cu; 751 Fe; 25,1 Mn; 1 Pb и 11,1 Zn. Для этого же вида лишайника, отобранного в 10 пунктах на другом острове группы Южных Шетландских островов (острове 25 Мая), приводятся такие средние данные: Cd - 0,008; Cu - 3,85; Fe - 699; Mn - 26,9; Pb - 1,15; Zn - 9,66 [24, с. 190]. В сравнении с нашими данными, величины приводимых концентраций близки по меди, свинцу и цинку; незначительно отличаются по железу; заметно отличаются по марганцу; очень сильно отличаются по кадмию. При этом данные процитированных работ по кадмию также сильно отличаются между собой. Мы полагаем, что столь сильные разногласия в величинах концентрации кадмия объясняются, скорее всего, аналитическими причинами (Cd плохо определяется атомоно-абсорбционным методом, которым пользовались в работе [24]).

В статье [16] приводятся данные о содержании химических элементов в другом популярном биоиндикационном объекте – во мхах (вид Sanionia uncinata (Hedw.) Loeske, var. S. georgico-uncinata), отобранных в восьми точках на острове Ливингстона, который тоже относится к группе Южных Шетландских островов (он расположен юго-западнее о-вов Нельсон и Кинг-Джордж). Эти данные для нас интересны тем, что, так же как и наши, получены с применением плазменного эмиссионного анализа. Среднее содержание химических элементов в образцах мхов было таким: A1 – 1718; Ca – 5044; Cd – 0,19; Co – 1,8; Cr – 1,3; Cu - 8,2; Fe - 3592; K - 3403; Mn - 68; Mg - 3425; Na – 756; Ni – 2,9; P – 1495; Pb – 3,5; S – 957; Zn – 22. Сравнивая эти цифры с нашими данными, видим, что очень похожие величины концентраций во мхах S. georgico-uncinata и лишайниках U. aurantiacoatra



a. Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, V, Zn, B, Ba, Ca, Co, K, Mg, Mn, Na, P, S, Sr, Ti, Se



б. Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V, Zn, Ca, Co, K, Mg, Mn, S



Рис. 1. Графики композиционного би-плота, построенные на основе составных данных (CoDa) о содержании химических элементов в образцах лишайника Usnea aurantiacoatra (Jacq.) Вогу., отобранных на Южных Шетландских островах (Антарктида)

¹ В дальнейшем для краткости обозначение мкг/г при величине концентрации химического элемента мы будем опускать.



в пределах Южных Шетландских островов характерны для Cr, Na, Ni, P и S; близкие концентрации наблюдаются для Ca, K и Pb; существенно отличаются концентрации для Cu и весьма сильно, в пределах порядка, – для Al, Cd, Co, Fe, Mg, Mn и Zn. Кальций и кадмий лишайники накапливают больше, чем мхи; Cr, Na, Ni и P – практически одинаково со мхами; a Al, Co, Cu, Fe, K, Mn, Mg, Pb, S и Zn – меньше, чем мхи. Все это объясняется, скорее всего, различиями в морфологии и физиологии лишайников и мхов, а также тем, что последние отбирались на почве, а это может быть причиной более сильного поступления на их поверхность терригенной пыли и более обильного смачивания склоновым стоком.

В работе [21] исследовалось загрязнение воздуха свинцом на о-ве Кинг-Джодж с помощью пересадки лишайника *U. aurantiacoatra*, отобранного в относительно чистых местообитаниях, в местообитания, подверженные влиянию атмосферных выбросов дизельной электростанции. Были выявлены свинцовые атмотехногенные аномалии в радиусе до 15 км от силовых установок полярной станции «Henryk Arctowski». В работе [20] на основе определения тяжелых металлов в лишайнике *Usnea antarctica* Du Rietz показано также наличие атмотехногенной аномалии Cr, Cu, Fe, Mg, Pb, Ti, Zn вокруг установки по сжиганию мусора.

Распределение обнаруженных нами на обследованной территории высоких концентраций химических элементов в образцах лишайников можно объяснить разными причинами. В зоне влияния аэродрома обнаружены наибольшие концентрации в лишайниках: Al – 1425; As – 0,76 и 0,84; B – 22,0; Ca – 27487; Cd – 0,9 и 0,96; Co – 1,13; Cu – 14,4; Fe – 1086; Mn – 23 и 27; Na – 3925; Sb – 0,28; Ti – 77, 87; V – 3,1 и 3,5; Zn – 22,7. В зонах влияния автомобильных дорог и проездов наиболее высокие концентрации в лишайниках Ca – 21470; Cd – 0,83; Ni – 6,6; Pb – 22,4; Sb – 0,24. В зоне влияния выбросов полярных станций в лишайниках были обнаружены наиболее высокие концентрации: Al – 1650; Ba – 20,7; Cr – 3,15–3,77; S – 1873; Zn – 21,8–33,0. А в зоне влияния нефтебаз – наиболее высокие концентрации Cr – 3,4 и Ni – 6,0.

Феноменология пространственного распределения химических элементов в лишайниках, обусловленного воздействием локальных источников атмосферных эмиссий, достаточно проста: их высокие концентрации наблюдаются в образцах, отобранных в зонах влияния выбросов. Однако это не означает, что все случаи высоких концентраций химических элементов в лишайниках на исследованной территории объясняются техногенными причинами. Зафиксированы высокие концентрации химических элементов в лишайниках, которые отбирались в сравнительно чистых местах, за пределами зон непосредственного влияния техногенных объектов: Al – 1629; As – 0,98; Ca – 21643, 21860 и 26250; Cd – 0,77; Co – 1,1 и 1,18; Си – 12,9 и 13,4; Fe – 1069; К – 2528; Мg – 1030; Na – 3688, 4354 и 4684; Ni – 7,8 и 8,1; P – 5936; S – 1430; Sb – 0,24 и 0,28; Se – 2,0, 2,3 и 2,5; Sr – 82 и 101; Ti - 71; V - 3,19; Zn - 22,5. В этих случаях следует учитывать также влияние терригенной пыли и морского аэрозоля, регионального и глобального переноса атмосферных поллютантов, микроклиматических условий и специфических биохимических/биогеохимических механизмов поглощения лишайниками химических элементов. Для того чтобы разобраться в пестром клубке разнообразных причин накопления химических элементов лишайниками, обратимся к геостатистическому анализу.

Табл. 1

Среднее и минимальное (знаменатель) содержание (мкг/г воздушно-сухого веса) химических элементов в образцах лишайника Usnea aurantiacoatra (Jacq.) Bory., отобранных на Южных Шетландских островах (n: число пунктов отбора проб)

Место отбора проб	n	Al	As	B	Ba	C	a	Cd	Co	Cı	· C	Ľu	Fe	K	Mg
О. Кинг-Джордж, п-в Файлдс	66	340	0,5	5 6,5	5,32	2 115	62	0,3	0,44	1,2	2 3	,2	280	1370	360
О. Нельсон, сев. оконечность	8	235	0,53	3 8,7	3,83	3 75:	55	0,4	0,52	0,8	3 4	4	179	1575	312
О. Альбатрос	2	158	0,53	3 1,3	1,6	310	66	0,7	0,38	0,1	1	,1	180	1694	422
О. Ардли	6	92	0,53	3 3,2	4,68	8 20	95	0,2	0,32	2,7	7 0	,5	91	1138	243
Вся изученная территория	82	$\frac{307}{48}$	$\begin{array}{c} \underline{0,54}\\ 0,55 \end{array}$	$\frac{4}{3} \begin{vmatrix} 6,4\\0,56 \end{vmatrix}$	$\frac{5,01}{5,01}$	$\frac{3}{77}$	274 '8	<u>0,3</u> 0,12	$\frac{0,44}{0,25}$	$\left \begin{array}{c} \underline{1,2}\\ 0,0 \end{array} \right $	$\frac{3}{5} \begin{vmatrix} 2 \\ 0 \end{vmatrix}$	$\frac{3}{13}$	<u>254</u> 57	<u>1381</u> 494	<u>349</u> 106
Место отбора проб	n	Mg	Mn	Na	Ni	Р	Pb	S	S	b	Se	Sr	Ti	V	Zn
О. Кинг-Джордж, п-в Файлдс	66	360	7,3	1008	2,8	1499	1,67	7 68	9 0,	03	0,47	37	19,1	1,02	9,5
О. Нельсон, сев. оконечность	8	312	4,7	563	3,8	1692	0,88	8 65	1 0,	01	0,54	24	19,1	0,69	10,4
О. Альбатрос	2	422	3,1	882	2,6	1327	0,07	7 77	1 0,	01	0,18	17	22,8	8 0,86	2,7
О. Ардли	6	243	10,4	440	0,6	819	0,61	1 82	0 0,	01	0,15	12	5,1	0,49	12,7
Вся изученная территория	82	<u>349</u> 106	<u>8,4</u> 0,7	<u>920</u> 121	<u>2,7</u> 0,07	$\frac{1464}{295}$	$\frac{1,48}{0,07}$	$\frac{8}{7} \left \frac{69}{21} \right $	$\frac{7}{5} \left \begin{array}{c} \underline{0}, \\ 0, \end{array} \right $	03 007	<u>0,45</u> 0,1	$\frac{34}{1,1}$	$\frac{24,2}{1,75}$	$\frac{2}{5} \frac{0.94}{0.33}$	<u>9,6</u> 0,55

<u>Анализ (би-плот)-графиков (рис. 1*a*, *б*, *в*)</u> Локальные источники загрязнения

1. Самой устойчивой ассоциацией химических элементов, объединяющейся в пучок лучей, является группа V–S, к которой на рис. 1*а* примыкает Na, а на рис. 16 – Fe. Устойчивость пучка V-S в геостатистическом гиперпространстве геохимических причин говорит о том, что данная ассоциация маркирует какой-то важный постоянно действующий фактор. Это может быть работа дизельных установок тепловых электростанций. Газообразные окислы серы (SO₃, SO₂) являются типичными компонентами воздушных выбросов при сжигании любого топлива. V и Na концентрируются в аэрозолях тепловых электростанций особо интенсивно (по данным А.А. Волоха и Б.А. Ревича [3. с. 129] коэффициент концентрации в аэрозолях для выбросов ТЭС ванадия достигает 140, а натрия – 105). Особенно свойственны выбросы этих химических элементов теплоэнергетическим установкам, работающим на мазуте. Железо, которое присоединяется к «теплоэнергетической ассоциации» на рис. 1в, является индикатором выбросов аэрозолей дезинтеграции, образующихся при механическом истирании движущихся частей машин и механизмов.

2. Как было показано выше, в зоне влияния взлетно-посадочной полосы в лишайниках повышается содержание очень многих химических элементов. Но наибольшее индикативное значение среди них в данном случае имеет титан (рис. 1*a*). В геохимических условиях исследованной территории этот химический элемент может попадать в лишайники двумя путями: а) в составе терригенной пыли, поскольку Ті является типичным литофильным химическим элементом (содержится в горных породах); б) в составе крупнодисперсных аэрозолей дезинтеграции, которые образуются при коррозии и механическом истирании движущихся частей самолетов (в авиационных сплавах, как известно, используется Ti). В первом случае Ті должен ассоциироваться и формировать пучки лучей с другими типичными химическими элементами терригенного происхождения – Al, Ca, Mg, Fe. Но в нашем случае луч Ті сильнее всего ассоциирован с лучами Си и Sb, что для терригенной пыли не характерно. Поблизости находится также луч железа. Но присутствие железа в данном случае тоже указывает не на терригенную пыль, а на аэрозоли дезинтеграции (образующиеся при истирании стальных частей авиационной и обслуживающей техники). Недалеко от ассоциации Ti-Cu-Sb находится также Al. И этот литофильный элемент в данном случае следует рассматривать как индикатор аэрозолей дезинтеграции: алюминий – основной металл авиационной техники. Таким образом необычную геохимическую ассоциацию Ті-Си-Sb-(Fe)-(Al) можно связать с работой авиационной техники и считать показателем атмосферного загрязнения, исходящего от взлетно-посадочной полосы. Причем имеет значение не только сжигание авиационного топлива (что может индицироваться Cu и Sb), но и механическая работа авиационной техники (на что указывают аэрозоли дезинтеграции, содержащие Ті, Fe и Al).

На графиках рис. 16 и в, в связи с удалением из списка моделируемых химических элементов Ti, Sb и Al, ассоциация Ti–Cu–Sb–(Fe)–(Al) распадается. Ясно выраженным лучом с индивидуальным расположением остается только луч Сu. На графике рис. 16 к нему еще примыкает луч Fe, хотя и слабо. Но на графике рис. 1в железо «уходит» от фактора авиатехнической дезинтеграции к фактору дезинтеграции на теплоэнергетических установках (пример смены индикативной роли химического элемента при изменении списка элементов-индикаторов). Только Си остается «верной» фактору загрязнения воздуха авиационной техникой.

3. Справа и слева от Ti–Cu–Sb–(Fe)–(Al) на рис. 1*а* расположены два хорошо выраженных индивидуальных луча: Pb (со слабо ассоциированным лучом Se) и Ni. Они, в силу своего индивидуального положения в гиперпространстве геохимических причин, также указывают на какие-то особенные факторы, которые, в то же время, в определенной мере родственны «авиационной» причине. На графиках рис. 16 и *в* картина аналогичная. Значит, предполагаемая «родственность» достаточно устойчива. Какими могут быть «свинцовая» и «никелевая» причины?

Поступление в окружающую среду свинца за пределами районов развития цветной металлургии, производства красок и электротехнической промышленности (производство кабеля) традиционно связывают с работой автомобильного транспорта. Этот химический элемент содержится в выхлопных газах. Поскольку в районе исследований работает колесный и гусеничный транспорт, в зоне его влияния вполне естественным выглядит обнаружение в лишайниках повышенных концентраций Pb². Какая-то часть свинца поступает в окружающую среду от авиационного и морского транспорта, а также от сжигания мусора на полярных станциях. Но ведущим фактором свинцового загрязнения остается, по-видимому, работа наземного транспорта.

Сложнее обстоит дело с интерпретацией луча никеля. Обычно этот элемент образует геостатистические ассоциации с лучами других тяжелых металлов, но в нашем случае луч никеля самостоятелен, что свидетельствует о своеобразии того геохимического фактора, который им маркируется. Ni, наряду с V, Hg и Mo, является химическим элементом, характерным для сырой нефти и тяжелых нефтепродуктов [8]. В работе [6] указывается, что V и Ni являются наиболее характерными тяжелыми металлами-загрязнителями окружающей среды в районах нефтедобычи в субполярных условиях. В нашем случае, V не может выступить индикатором нефтяного загрязнения, так как он уже «отобран» на роль индикатора теплоэнергетических эмиссий (обусловленных сжиганием тех же нефтепродуктов). Нд и Мо нами не изучались. Таким образом, роль маркера загрязнения, обусловленного тяжелыми нефтепродуктами (капельная фракция, испарения и аэрозоли, образующиеся при хранении, транспортировке, переливании нефтепродуктов), достается никелю. Отдельно отстоящий луч этого химического элемента указывает нам на загрязнение окружающей среды, обусловленное нефтехранилищами и пунктами переливания нефтепродуктов.

² Что касается «примкнувшего» на графике 1*a* к свинцу селена, то это можно объяснить либо чистой случайностью (связанной, например, с аналитическими ошибками), либо также выбросами селена с выхлопными газами. В литературе нет указаний на то, что селен является их характерным компонентом. Однако в нефтепродуктах селен присутствует. Поэтому при отсутствии других специфических источников поступления Se в воздух он может быть связан и с выхлопными газами.

Региональный перенос атмосферных загрязнителей

Региональным является перенос загрязняющих веществ на большие расстояния от удаленных источников выбросов. По нашему мнению, его влияние на загрязнение экосистем в районе исследований маркируется пучком лучей Zn–Cr.

В Арктике хорошо известен субмеридиональный юго-восточный перенос воздушных масс, которые могут загрязняться воздушными выбросами предприятий востока США и Канады, Северной Европы и даже из Японии, Корейского п-ва и северо-востока Китая [25, с. 128]. Аэрозоль, обнаруживаемый в Арктике, в самом деле, оказывается сильно обогащенным продуктами техногенеза [25, с. 125]. Возможно ли нечто подобное для условий Антарктики? Р. Баргальи указывает, что страны Южноамериканского континента могут выступать источником аэрозолей, образующихся в цветной металлургии, и эти аэрозоли могут достигать Антарктиды [12, с. 151, 179]. Самым близким к Южным Шетландским островам значительным источником техногенных аэрозолей тяжелых металлов является аргентинский город Комодоро-Ривадавия – центр производства цинка и олова. Воздушные массы, загрязненные выбросами заводов цветной металлургии южных частей Аргентины и Чили, включаются в субмеридиональную атмосферную циркуляцию и достигают Южных Шетландских островов. Этот фактор загрязнения и маркируется на рис. 1*а-в* хорошо выраженным лучом Zn. Наше предположение подтверждается выводами работы [7], в которой с помощью факторного анализа содержаний химических элементов в морском аэрозоле Атлантического океана показано, что Zn является индикатором выноса материкового аэрозоля техногенного происхождения на океанические просторы.

Сложнее понять причины, маркируемые хромом. Луч хрома тесно ассоциирован с Zn. Это значит, что Сг маркирует ту же причину, что и Zn, – региональный перенос в район исследований продуктов техногенеза. На юге Аргентины и Чили крупных источников выбросов хрома нет, однако с противоположной стороны Антарктического материка, в Тасмании, находятся месторождения хромовых руд и минералов, которые эксплуатируются с XIX в. Есть они и в Южной Африке (но это дальше от Антарктиды). Добыча хромовых руд и минералов на Тасмании - самые близкие к Антарктиде источники возможного поступления хрома в окружающую среду. Влияние Австралийского материка и стран Африки на Антарктиду в литературе допускается [12]. Р. Баргальи сравнивает концентрации Zn и Cr в снеге на о. Кинг-Джордж - территории, наиболее близкой к возможному материковому источнику цинкового загрязнения атмосферы (г. Комодоро-Ривадавия), и на Земле Виктории - территории, наиболее близкой к Тасманийским месторождениям хромовых руд. Согласно его сравнению, цинка в снеге больше на о-ве Кинг-Джордж, а Cr – в снеге на Земле Виктории [12, с. 147]. Этот факт можно интерпретировать как косвенное подтверждение сделанного допущения: с Австралийского материка к берегам Антарктиды могут доходить техногенные аэрозоли, обогащенные хромом. Принимая во внимание особенности прохождения атмосферных циклонов над Тасманией и их дальнейшее движение на юг и восток [1, с. 85-86], с точки зрения климатологии, это возможно. Однако вопрос требует более глубокого изучения.

Воздействие глобальных атмосферных выпадений

Идентифицировать атмосферную геохимическую нагрузку на экосистемы, обусловленную выпадениями аэрозоля, содержащегося в тропосфере и перемещающегося в масштабах планеты или ее больших частей (например, Южного полушария), на территориях сильно развитого техногенеза сложно (если вообще возможно). Обычно о глобальных выпадениях говорят по отношению к территориям так называемого фона. Хотя для изученных нами островов мы и зафиксировали влияние локальных и региональных источников загрязнения, считать всю обследованную нами территорию зоной интенсивного техногенеза нельзя. Здесь пока еще есть относительно чистые места. И в них может проявлять себя фактор геохимического влияния глобальных атмосферных выпадений. Мы полагаем, что этот фактор маркируется группой пучков лучей химических элементов As, Ca, Cd, Co, K, Mg, P, Sr (рис. 1*a*, б). Эта группа является слабо связной геостатистической ассоциацией, что говорит о достаточном «разбросе» причин, формирующих образование и седиментацию атмосферного аэрозоля в глобальном масштабе.

Половина химических элементов из этого списка (Ca, K, Mg, P) являются биогенными химическими элементами. As и Co также выделяются в атмосферу в результате жизнедеятельности растений и «почвенного дыхания». В литературе указывается, что мышьяком, кобальтом, калием, магнием, фосфором глобальные аэрозоли могут обогащаться в результате биогенных процессов, происходящих в лесах Амазонии [5, с. 47-48], а поступление Cd в субантарктические воздушные массы обусловливается биогенными процессами в толще вод Южного океана [12, с. 147]. Есть указания, что накопление кадмия антарктическими мхами зависит, в первую очередь, от концентраций в воздухе Cd именно морского происхождения [13]. Какую-то часть глобального аэрозоля, конечно же, составляют и терригенные частички. По-видимому, именно они обусловили присутствие в ассоциации кальция и стронция.

Что касается такого биогенного элемента, как сера, то ее в «глобальной» ассоциации As-Cd-C-K-Mg-P-(Ca-Sr) нет. Это объясняется тем, что роль техногенного фактора в выбросах этого элемента в районе исследований пересиливает значение всех остальных геохимических причин поступления серы в атмосферу. Заметим, что на графике рис. 1*а* видно, что ассоциация S-V (выбросы дизельных электростанций) находится недалеко от ассоциации As-Cd-Co-K-Mg-P-(Ca-Sr). Вероятно, такое сближение продиктовано той частью серы, которая все-таки в районе исследований выступает как индикатор выпадения глобальных аэрозолей.

Влияние морского аэрозоля и водяной пыли

Говоря об аэрозолях глобальных выпадений, мы не подчеркнули роль частичек морского происхождения, хотя они для условий Антарктиды вообще, а в условиях Южных Шетландских островов в особенности, выступают одним из важнейших источников химических элементов в лишайниках. Индикаторами геохимического влияния морских аэрозолей, брызг и водяной пыли на экосистемы суши считаются такие химические элементы, как Br, I, Li, Na, Rb, S. Однако Br, I, Li и Rb нами, к сожалению, не опре-

делялись. А Na и S оказались индикаторами более сильного в условиях изученной территории фактора геохимического воздействия - выбросов энергетических установок. Но у нас осталось два химических элемента, которые, как индикаторы геохимических причин, еще не интерпретированы: это В и Ва. Именно они в данном случае маркируют влияние «морского фактора» на лишайники. Содержание бора в морской воде велико – 4450 мкг/л. Морская вода является одним из главных поставщиков бора в атмосферу. 10-30% атмосферного бора обусловливается растворенной в ней борной кислотой, остальное количество попадает в атмосферу с частичками брызг и пены [9]. Что касается бария, химического элемента, близкого к бору, то его роль, как индикатора влияния морского аэрозоля, по-видимому, «попутная». В данном случае просто нет другой причины, с которой можно было бы связать барий. Подчеркнем, что концентрация бария в морской воде не намного уступает содержанию такого важного индикатора «морского фактора», как йод (Ва – 21 мкг/л; I – 64 мкг/л). Этого, вероятно, вполне достаточно для того, чтобы Ва мог выполнять роль маркера «морского фактора».

Общая атмотехногенная нагрузка на территорию

Ее действие обусловливается всеми перечисленными источниками атмосферных эмиссий и выпадений и имеет полигенетический характер. Маркируется она марганцем. Из-за своей поливалентности и многообразия биохимических и биогеохимических свойств Mn является сложным химическим элементом для геостатистической интерпретации. Он может маркировать и влияние техногенеза, и Eh-pH условия среды, и факторы биогенеза, и геохимические барьеры, и роль минеральной основы (горных пород). Все зависит от конкретной геохимической обстановки. В нашем случае Мп выступает индикатором техногенной составляющей общей полигенетической атмосферной нагрузки. Но индицирует Мп ее своеобразно: его концентрации в лишайниках не увеличиваются, а уменьшаются. Поэтому луч Мп и занимает на всех графиках устойчивое индивидуальное положение. То, что в условиях техногенеза концентрации Mn в умеренном климате в растениях снижаются, хорошо известно (см., например [11]). Логично предположить, что аналогичное явление имеет место и в полярных широтах.

Анализ треугольных диаграмм

Треугольные диаграммы хорошо зарекомендовали себя при изучении причин загрязнения антарктического снега [18]. Мы применили их для исследования причин атмосферного загрязнения антарктических лишайников. Ранее была показана эффективность использования треугольных диаграмм в биогеохимических лихеноиндикационных исследованиях в условиях умеренного климата [10]. Были изучены триплеты таких химических элементов: Ca–Al–Ti, Mg–Fe–Ti, S–Na–K, S–K–Zn, S–Na–Pb, S–Fe–Pb, V–Pb–Ti, V–Cd–Pb. Метод треугольных диаграмм рассматривается нами как уточняющий и дополняющий по отношению к би-плоту.

Прежде чем приступить к анализу диаграмм, подчеркнем еще раз, что геохимическая роль того или иного химического элемента как геостатистического маркера может меняться в зависимости от того, в окружении каких других химических элементовмаркеров он рассматривается. Треугольные диаграммы – самые простые геостатистические модели, здесь всегда присутствуют только три элемента-маркера. Поэтому те выводы, которые мы сделали относительно маркирования химическими элементами геохимических процессов и условий при анализе моделей би-плот, могут не совпадать с интерпретациями ролей тех же элементов, представленных на треугольных диаграммах.

Диаграммы Ca–Al–Ti (рис. 2.1) и Mg–Fe–Ti (рис. 2.2) показывают нам влияние терригенной пыли: все эти химические элементы типичны для минералов горных пород, а более или менее плотная группировка точек отбора проб в центре треугольника говорит о том, что на каждой диаграмме химические элементы маркируют один и тот же геохимический фактор. Заметный разброс точек (особенно на диаграмме Ca– Al–Ti) говорит о локальных вариациях минералогического состава терригенной пыли, оседающей на лишайники-биоиндикаторы.

Терригенная пыль имеет местное происхождение. В ее составе может быть много частичек вулканического происхождения, которые в условиях Антарктики лучше всего индицируются висмутом [18], нами не определявшемся. Она может быть продуктом регионального атмосферного переноса с территории Патагонии [14]; а также, как указывалось выше, входить в состав глобальных атмосферных впадений.

На диаграмме S-Na-K (рис. 2.3), в целом, отражено влияние морских брызг и водяной пыли. Точки несколько вытянуты к Na, как к лучшему индикатору этого фактора. Сере быть таким же хорошим индикатором морских солей мешает ее роль как индикатора пирогенеза, а калию – его роль как индикатора биогенных процессов. Облако точек на диаграмме не компактно, что свидетельствует о слабом значении триплета S-Na-K, как индикаторе «морского фактора». Заменяя в нем Na на Zn (рис. 2.4), получаем два облака точек. Одно из них, группирующееся вдоль стороны треугольника S-K, сформировано точками отбора проб, которые относительно больше подвержены влиянию «морского фактора»: это - относительно чистые места. Другая группа точек, тяготеющая к цинку, представлена пробами, где фактор техногенного загрязнения пересиливает фактор природного геохимического влияния на элементный состав лишайников. Примерно такая же ситуация наблюдается и на диаграмме S-Na-Pb (рис. 2.5), однако облака точек здесь менее компактные - это значит, что индикационное значение всех трех химических элементов менее определенно. Рb индицирует влияние мелкодисперсных аэрозолей, образующихся при сжигании бензина. Территориально этот фактор рассредоточен (автодороги проходят в разных местах), поэтому и группа точек, тяготеющих к Pb, весьма «рыхлая». Поскольку транспорт спорадически проезжает в самых разных местах района исследований, то его выбросы могут влиять и на относительно чистые пункты отбора проб. Это влияние способствует тому, что облако точек, сформированное вдоль стороны S-Na, также «разрыхляется», влияние природного фактора морской воды становится менее четко выраженным.

Конфигурация точек отбора проб на диаграмме S– Fe–Pb (рис. 2.6) труднее поддается интерпретации. В принципе, S и Fe могут продолжать маркировать природную пыль смешанного состава – морского и терригенного. Но, в то же время, как отмечалось при расшифровке би-плота на рис 1.3, S и Fe могут маркировать и работу теплоэнергетических установок. Мы склоняемся ко второму объяснению.

Косвенно такое предположение подтверждается следующей диаграммой (V-Pb-Ti), содержащей типичный терригенный химический элемент Ti (рис. 2.7). Вряд ли группировку точек вдоль стороны V-Ті можно объяснить влиянием терригенной пыли: значение для нее ванадия, как индикатора, ничтожно. Между тем, именно ванадий совместно с титаном формируют один из двух кластеров точек на диаграмме V-Pb-Ti. Общее у них то, что и V и Ti в условиях исследованной территории могут маркировать воздействие техногенеза, только V - воздействие преимущественно теплоэнергетических выбросов, а Ті – авиационных. А воздействие выбросов автотранспорта маркируется свинцом. При этом значительная «рыхлость» обоих кластеров точек указывает нам на то, что влияние всех этих факторов (а возможно, еще и влияние выбросов морского транспорта) существенно «перемешано» в пространстве. Поскольку на диаграмме V-Pb-Ti почти все точки пробоотбора тяготеют либо к кластеру «Рb», либо к кластеру «V-Ti» (за исключением около 10 точек центральной части диаграммы), мы можем говорить о том, что техногенное влияние в той или иной форме, с той или иной силой просматривается на всей исследованной нами территории.

Аналогично можно расшифровать диаграмму V-Cd-Pb (рис. 2.8). На этой диаграмме отражено влияние местных атмосферных выбросов. Индикационное значение Рb здесь такое же, как и на предыдущей диаграмме. А вот Cd для кластера точек вдоль линии V-Cd интерпретировать так, как раньше (на графиках «би-плот»), нельзя. На рис. 1*а-б* луч кадмия нами расшифровывался как признак биогенных процессов, имеющих место в водах Южного океана и влияющих на состав глобальных аэрозолей. Но на рис. 2.8 то элементное «окружение» кадмия, которое имело место на рис. 1*а*-б (As, Co, K, Mg, P) и с которым мы связали индикационную роль Cd как маркера выпадения глобального аэрозоля, отсутствует. Вместо этого мы видим другой «союз» кадмия – с ванадием: кластер точек у них общий, хотя и вытянутый. Значит, на диаграмме 2.8 Cd маркирует не океаническую биогенную составляющую глобальных выпадений, а некую причину, имеющую общие черты с той, которую маркирует V. Последний, как мы знаем, маркирует сжигание топлива на теплоэнергетических установках. Значит, и кадмий в данном случае должен маркировать какой-то локальный пирогенный процесс. Из геохимии техногенеза известно, что кадмий является хорошим маркером такого локального пирогенного процесса, как сжигание бытового мусора [4]. Логично будет предположить, что и на диаграмме 2.8 Cd выступает в роли его индикатора.

Выводы

1. Острова Кинг-Джордж, Нельсон, Альбатрос и Ардли (Южные Шетландские острова) подвержены природному и техногенному атмогеохимическому влиянию, которое хорошо идентифицируется геостатистическими методами.

2. Среднее содержание (мкг/г воздушно сухого веса) химических элементов в лишайнике – биогеохимическом индикаторе атмосферного воздействия Usnea aurantiacoatra (Jacq.) Вогу., отобранном в 82 точках в пределах указанной территории, таково: Ca (10274) > P (1464) > K (1381) > Na (920) > S (697) > Mg (349) > Al (307) > Fe (254) > Sr (34) > Ti (24,2) > Zn (9,6) > Mn (8,4) > B (6,4) > Ba (5,03) > Cu (3,0) > Ni (2,7) > Pb (1,48) > Cr (1,3) > V (0,94) > As (0,54) > Se (0,45) > Co (0,44) > Cd (0,3) > Sb (0,03).

3. Анализ (би-плот)-графиков и треугольных диаграмм, построенных на основе использования данных о содержании перечисленных химических элементов в лишайнике *U. aurantiacoatra*, показывает, что изученная территория испытывает влияние местных атмосферных выбросов, а также техногенных аэрозолей, включенных в региональный и глобальный воздушный перенос. Основными факторами ее локального атмосферного загрязнения являются выбросы теплоэнергетических установок и установок по сжиганию мусора полярных станций; авиационный, автомобильный и морской транспорт; а также сопутствующая инфраструктура (хранилища нефтепродуктов).

4. Содержание химических элементов в лишайниках обусловливается также природными факторами – терригенной пылью (которая может иметь как локальное происхождение, так и приносится с воздушными массами, включенными в региональную атмосферную циркуляцию); морскими брызгами/ водяными аэрозолями местного происхождения; и другими типами аэрозолей (например, биогенными), включенными в глобальную циркуляцию. Однако влияние техногенного атмосферного загрязнения с той или иной силой, в той или иной форме на исследованной нами территории проявляется практически во всех точках отбора проб.

Литература

1. Атлас Антарктики. – Т. 1. – М; Л. : Главное управление геодезии и картографии МГ СССР, 1966. – 225 с.

2. Атлас Антарктики. – Т. 2. – Л. : Гидрометеорологическое изд-во, 1969. – 599 с.

3. Волох А.А., Ревич Б.А. Особенности микроэлементного состава атмосферного воздуха в зоне влияния различных типов производств // Эколого-геохимические исследования в районах интенсивного техногенного воздействия: Сб. – М. : ИМГРЭ, 1990. – С. 128–133.

4. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Сает, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др. – М. : Недра, 1990. – 335 с.

5. *Елпатьевский П.В.* Геохимия миграционных потоков в природных и природно-техногенных системах. – М. : Наука, 1993. – 254 с.

6. Лавриненко И.А., Лавриненко О.В. Аккумуляция растениями тяжелых металлов в условиях нефтезагрязнения // Сибирский экологический журнал. – 1998. – № 3–4. – С. 299–309.

7. Лукашин В.Н., Иванов Г.В., Полькин В.В., Гурвич Е.Г. О геохимии аэрозолей в тропической Атлантике (по результатам 35-го рейса НИС «Академик Келдыш») // Геохимия. – 1996. – № 10. – С. 985–994.

8. Некоторые нефтепродукты: Гигиенические критерии состояния окружающей среды. – Т. 20. – Женева : Изд-во ВОЗ, 1986. – 151 с.

9. *Савенко В.С.* Является ли испарение борной кислоты из морской воды основным источником бора в атмосфере? // Океаноло-гия. – 1977. – Т. XVII. Вып. 3. – С. 445–448.

10. Тютюнник Ю.Г., Мартин-Фернандес Дж.-А., Даунис-и-Эстаделья Дж. Оценка загрязнения приземного слоя атмосферы городских территорий с применением методов математической статистики // География и природные ресурсы. – 2007. – № 4. – С. 145–153.

11. Экологический мониторинг лесных ландшафтов Белоруссии / Е.А. Сидорович, А.И. Алехно, Е.Г. Бусько и др. – Мн. : Наука и техника, 1988. – 206 с.

12. *Bargagli R*. Antarctic Ecosystems. Environmental Contamination, Climate Change and Human Impact. – Heidelberg : Springer-Verlag, 2005. – 405 p.

13. Bargagli R., Sanchez-Hernandez J.C., Martella L., Monaci F. Mercury, cadmium and lead accumulation in Antarctic mosses growing along nutrient and moisture gradients // Polar Biol. – 1988. – Vol. 19. – P. 316–322.

14. Basile I., Grousset F., Revel M., Petit J., Biscaye J., Barkov N. Patagonian origin of glacial dust deposited in East Antarctica (Vostok and Dome C) during glacial states 2, 4, and 6 // Earth Planet Sci Lett. – 1997. – Vol. 146. – P. 573–589.

15. Environment contamination in Antarctica – challenge to analytical chemistry / Ed. by Caroli S., Cescon P., Walton D.W.H. – Elsevier, 2001. – 406 p.

16. Ganeva A., Yurukova L. Data on species composition and background concentrations of some elements in moss samples from Livingston Island (Antarctica) // Herzogia. -2004. - N 17. - P. 199-206.

17. *Howel D*. Multivariate data analysis of pollutant profiles: PCB levels across Europe //

Chemosphere. – 2007. – Vol. 67, issue 7. – P. 1300–1307.

18. Marteel A., Boutron C. F., Barbante C., Gabrielli P., Cozzi G., Gaspari V., Cescon P., Ferrari C. P., Dommergue A., Rosman K., Sungmin Hong, Soon Do Hur. Changes in atmospheric heavy metals and metalloids in Dome C (East Antarctica) ice back to 672.0 kyr BP (Marine Isotopic Stages 16.2) // Earth and Planetary Science Letters. – 2008. – Vol. 272. – P. 579–590.

19. Martin-Fernandez J.A., Daunis-i-Estadella J., Tyutyunnik Yu.G. Esperiencia del estudio geoestadistico de composicion quimica de suelos, de los indicadores de factores y de las condiciones geoquimicas: Report de Recerca IMA 04-01-RR. – Girona : Universitat de Girona, 2004. – 50 p.

20. Olech M. Preliminary observations on the content of heavy metals in thalli of Usnea antarctica Du Rietz (Lichenes) in the vicinity of the «H. Arctowski» Polish Antarctic Station // Polish Polar Research. – 1991. – Vol. 12. – N 1. – P. 129–131.

21. Olech M., Kwiatek W.M., Dutkiewicz E.M. Lead Pollution in the Antarctic Region // X-Ray Spesctrometry. – 1998. – Vol. 27. – P. 232–235.

22. Otero N, Tolosana-Delgado R., Soler A., Pawlowsky-Glahn V. Canals Relative vs. absolute statistical analysis of compositions: A comparative study of surface waters of a Mediterranean river // Water Research. – 2005. – Vol. 39, issue 7. – P. 1404–1414.

23. Peter H-U., Büßer Ch., Osama Mustafa, Pfeiffer S. Evaluierung des Gefährdungsgrades der Gebiete Fildes Peninsula und Ardley Island und Entwicklung der Managementpläne zur Ausweisung als besonders geschützte oder verwaltete Gebiete. – Jena : AG Polar- & Ornitho-Ökologie Institut für Ökologie, Friedrich-Schiller-Universität, 2007. – 477 s.

24. Poblet A., Andradeb S., Scagliola M., Vodopivezd C., Curtosid A., Puccib A., Marcovecchioa J. The use of epilithic Antarctic lichens (Usnea aurantiacoatra and U. antartica) to determine deposition patterns of heavy metals in the Shetland Islands, Antarctica // Sci. Total Environ. – 1997. – N 207. – P. 187–194.

25. Salomons W., Förstner U. Metals in the Hydrocycle. – Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo : Springer Verlag, 1984. – 349 p.

26. Tolosana-Delgado R., Otero N., Pawlowsky-Glahn V., Soler A. Latent Compositional Factors in The Llobregat River Basin (Spain) Hydrogeochemistry // Mathematical Geology. – 2005. – Vol. 37. – P. 681–702.